

Metallfreie Umwandlung von Methan und Cycloalkanen in Amine oder Amide mithilfe eines Borylnitrens**

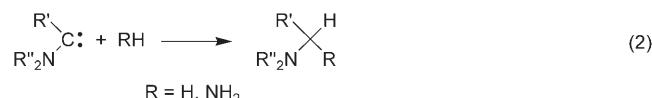
Holger F. Bettinger,* Matthias Filthaus, Holger Bornemann und Iris M. Oppel

Die selektive Umwandlung von Methan in reaktivere Verbindungen – mitunter als „Heiliger Gral“ in der Chemie angesehen^[1] – liegt im Zentrum unseres Verständnisses von chemischer Reaktivität und hat ein weitreichendes Anwendungspotenzial. Die besondere Herausforderung liegt in der geringen Reaktionsfähigkeit des Methans.^[2] Eine wirtschaftlich praktikable C-H-Aktivierung steht noch nicht zur Verfügung, wäre aber überaus wünschenswert in Anbetracht des reichlichen Vorkommens von Methan als Hauptbestandteil von Erdgas. Obwohl dies das am häufigsten vorkommende und günstigste Kohlenstoffausgangsmaterial ist, werden die meisten Grundchemikalien heutzutage indirekt aus Erdöl in energieextensiven Prozessen hergestellt.^[3]

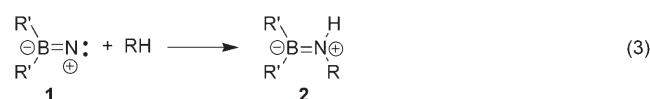
Zwar können einfache Kohlenwasserstoffe auch durch Supersäuren,^[4] freie Radikale oder Radikalkationen^[2a] und enzymatische Systeme^[2a] funktionalisiert werden,^[2c,5] am ehesten haben sich aber Übergangsmetallkomplexe bewährt. Die typische Abfolge einer übergangsmetallvermittelten C-H-Aktivierung beginnt mit der oxidativen Addition eines Alkans an ein koordinativ ungesättigtes Metallzentrum $[L_nM^x]$ [Gl. (1)], das üblicherweise *in situ* durch thermischen oder photochemischen Zerfall einer geeigneten Vorstufe generiert wird.^[5b] Das Alkan RH reagiert dann als Nucleophil mit dem elektrophilen Metallzentrum $[L_nM^{x+2}]$ [Gl. (1)].



Frey et al. haben nun kürzlich die Ähnlichkeit gewisser stabiler Carbene und koordinativ ungesättigter Metallzentren im Falle der Spaltung von Diwasserstoff und Ammoniak erkannt [Gl. (2)].^[6]



Diese Analogie lässt sich auf niedervalente Stickstoffsysteme erweitern: So weist das einzelne Stickstoffzentrum im elektrophilen Borylnitren **1** ein tiefliegendes unbesetztes und ein hochliegendes besetztes Molekülorbital im Singulettzustand auf.^[7] Wir zeigen hier, dass bestimmte Borylnitrene **1** sehr gut geeignete Reagenzien für die Umwandlung nicht-aktivierter C(sp³)-H-Bindungen von Kohlenwasserstoffen, einschließlich Methan sind [Gl. 3].



Nitrene, die aus den entsprechenden Aziden^[8] erzeugt werden können, sind kurzlebige reaktive Zwischenstufen, von denen bekannt ist, dass sie C-H-Insertionsreaktionen eingehen.^[9] Allerdings hat die intermolekulare Insertion freier Nitrene in C-H-Bindungen für gewöhnlich keinen präparativen Wert – so führt beispielsweise die Photolyse einer Lösung von Phenylazid in Kohlenwasserstoffen überwiegend zu polymeren Produkten.^[10] Nur mit sehr elektrophilen Nitrenen können Kohlenwasserstoffe in brauchbarer Ausbeute zu C-H-Insertionsprodukten funktionalisiert werden.^[11–14]

Bessere Ergebnisse^[15] bei der Amidierung von C-H-Bindungen werden mit Nitrensurrogaten erzielt, z. B. mit Iminiodanen PhI=NR^[16] und mit Arylaziden^[17] in übergangsmetallvermittelten Reaktionen, wobei allerdings auch metallfreie Umwandlungen bekannt sind.^[18] Grundlegende Arbeiten gehen auf Breslow und Mitarbeiter zurück,^[19] die 1982 zeigen konnten, dass Cyclohexan in Gegenwart von Metalloporphyrinen in 3–6% Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Iminiodan) amidiert werden kann. Seither konnten zwar bedeutende Erfolge verzeichnet werden,^[15] es gibt aber nur wenige Beispiele, in denen C(sp³)-H-Bindungen unreaktiver gesättigter Kohlenwasserstoffe in guten Ausbeuten in intermolekularen Reaktionen funktionalisiert wurden.^[20–23]

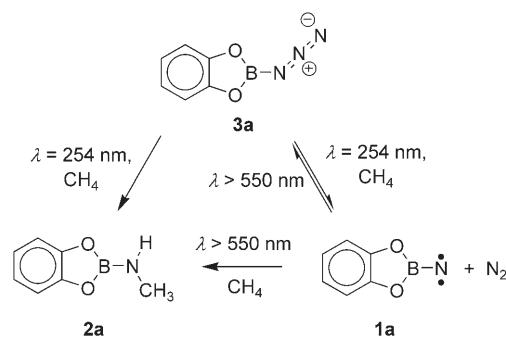
Borylnitrene von Typ **1** sind kurzlebige Verbindungen, die aber erfolgreich abgefangen werden konnten.^[24] Das kürzlich beschriebene Brenzcatechinderivat **1a** (Schema 1), ein Nitren mit Triplett-Grundzustand, das photochemisch aus dem Azidoboran **3a** unter den Bedingungen der Matrixisolierung erzeugt werden kann,^[25] zeigte eine ungewöhnlich hohe Reaktivität. Wir schrieben dies der elektronischen Ähnlichkeit zwischen **1a** in seinem Singulettzustand und dem „supere-

[*] Dr. H. F. Bettinger, M. Filthaus, Dr. H. Bornemann
Lehrstuhl für Organische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4353
E-Mail: Holger.Bettinger@rub.de

Dr. I. M. Oppel
Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44780 Bochum (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Professor Wolfram Sander für sein Interesse und seine Unterstützung dieser Arbeit. Patrik Neuhaus danken wir für die EPR-Messungen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. Photochemie von Azidoboran **3a** in einer mit 1–2% Methan dotierten Argonmatrix.

lektronophilen“ Carben Difluorvinyliden zu, das bei 20–40 K in Methan und Diwasserstoff insertiert.^[26]

Um die Reaktion von **1a** mit Methan zu untersuchen, wurde das Azid **3a** in mit Methan dotiertem Argon (1–2% CH₄ oder CD₄) bei 10 K isoliert. UV-Photolyse ($\lambda = 254 \text{ nm}$) führte zum vollständigen Verschwinden von **3a** bei gleichzeitiger Bildung von Nitren **1a**, wie durch IR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Zudem tritt ein Satz neuer IR-Signale während der Photolyse von **3a** auf (Abbildung 1 sowie Tabellen S1, S2 und Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen), die anhand der Signallage im typischen Bereich der N-H-Streckschwingungen ($\nu(\text{N-H})$: 3480 cm⁻¹, $\nu(\text{N-D})$: 2572 cm⁻¹), des uncharakteristischen Absorptionspektrums und des berechneten IR-Spektrums dem Aminoboran **2a** zugeordnet werden. Da bekannt war, dass **2a** sowohl in fester Phase als auch in Lösung in oligomerer Form vorliegt,^[27] haben wir keine Versuche unternommen, es unabhängig zu synthetisieren.

Durch Erwärmen der Matrix auf 35 K erhöht sich die Ausbeute an **2a** nicht, aber bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 550 \text{ nm}$) reagiert Nitren **1a** mit Methan bei 10 K zu **2a**. Als Nebenreaktion wird unter diesen Bedingungen

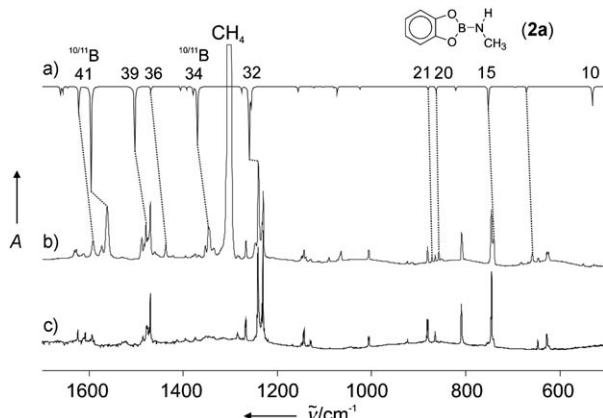
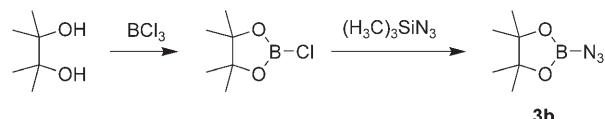


Abbildung 1. IR-Spektrum nach Photolyse von Azid **3a** in festem Argon bei 10 K. a) Berechnetes IR-Spektrum (B3LYP/6-311+G**) des C-H-Insertionsprodukts **2a**. Die Nummern der zugeordneten Schwingungsmoden (siehe Tabelle S1) sind oben angegeben. b) IR-Spektrum nach drei Photolysezyklen (jeweils 254 nm, dann 550 nm) in Gegenwart von CH₄ (2% in Ar). c) IR-Spektrum von Borylnitren **1a** in Ar in Abwesenheit von Methan.

ebenfalls die Rückbildung von Azid **3a** beobachtet (Schema 1).

Die ausgeprägte Neigung von **1a**, in die unreaktive C-H-Bindung von Methan zu insertieren, ließ uns vermuten, dass diese Reaktion auch unter photochemischen Bedingungen in Lösung beobachtbar sein sollte. Um das Problem der möglichen Oligomerisierung von Brenzcatechinderivaten zu umgehen,^[27] haben wir das Pinakolsystem **3b** untersucht, das wie in Schema 2 gezeigt synthetisiert wurde. In der Tat ergibt die



Schema 2. Synthese des neuen Azidoborans **3b** (2-Azido-4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxaborolan, pinBN₃).

Photolyse ($\lambda = 254 \text{ nm}$) des neuen Azids **3b** in (Cyclo)alkanen bei Raumtemperatur gemäß den spektralen Daten die erwarteten Aminoborane (siehe Hintergrundinformation).^[28] Die Identität der Cyclohexyl- (**2b-cy6**) und Cyclopentylprodukte (**2b-cy5**) konnte durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 2).^[29]

Die guten Ausbeuten (Tabelle 1) von bis zu 85% sind bemerkenswert in Anbetracht der oftmals beobachteten geringeren Reaktivität freier Nitrene bei intermolekularen Insertionen in C-H-Bindungen.^[11–13] Phosphorylnitrene weisen dagegen eine ähnlich hohe Reaktivität wie Borylnitren **1b** auf.^[14]

Die Aminoborane **2b** lassen sich leicht durch Alkoholyse in die primären Amine RNH₂ **4** oder durch Acylierung in die Amide RNHCOAc **5** umwandeln (Schema 3). Nach Amidierung von **2b** zu **5** kann durch GC/MS-Analyse auf die Selektivität der C-H-Umwandlung geschlossen werden. Bei

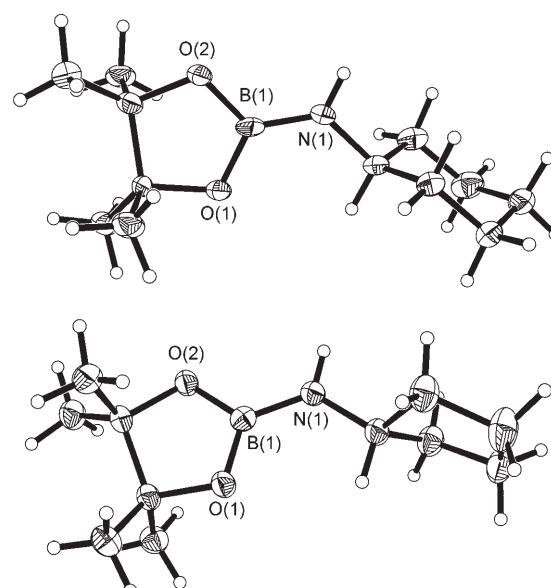


Abbildung 2. Molekülstrukturen von **2b-cy6** (oben) und **2b-cy5** (unten) im Einkristall, gemessen bei 108 bzw. 113 K.^[29] Die B-N-Bindungslängen betragen 1.386(4) Å (**2b-cy6**) und 1.393(2) Å (**2b-cy5**).

Tabelle 1: Ausbeuten (in % bezogen auf **3b**) an Aminoboranen **2b** und organischen Amiden **5** für die Reaktion von **3b** (pinBN_3) mit Kohlenwasserstoffen.

Eintrag	Substrat	pinBNHR (2b) ^[a]	CH ₃ CONHR (5) ^[b]
1		84	77
2		85	83
3		79	75
4		74 ^[c]	69 ^[d]

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. [b] Die Amide wurden nach Schema 3 aus pinBNHR und dem Niederschlag^[28] aus RNHB(OH)₂ erhalten und mit GC/MS durch Vergleich mit authentischen Proben analysiert. [c] Gesamtausbeute an Derivatisierungsprodukten aus der Insertion in primäre (63 %) und tertiäre (11 %) C-H-Bindungen. [d] Gesamtausbeute an Derivatisierungsprodukten aus der Insertion in primäre (58 %) und tertiäre (11 %) C-H-Bindungen.

Verwendung von 2,3-Dimethylbutan als Substrat ergibt der Vergleich mit einer authentischen Probe von *N*-(1,1,2-Trimethylpropyl)acetamid eine Gesamtausbeute an C-H-Insertionsprodukten von 74 %. Der relative Anteil der Insertion ist statistisch verteilt, und damit liefert die Reaktion an der stärkeren primären C-H-Bindung das Hauptprodukt (Tabelle 1). Die ungewöhnliche Insertion in die primären C-H-Bindungen belegt die hohe Reaktivität von Borylnitren **1b**. Zum Vergleich: Das sehr reaktive Pentafluorphenylnitren insertiert unter ähnlichen Bedingungen ausschließlich in die tertiären C-H-Bindungen von 2,3-Dimethylbutan.^[11c]

Diese Untersuchung zeigt, dass Borylnitrene äußerst aktive Reagenzien für die intermolekulare Aminierung oder Amidierung von nichtaktivierten C-H-Bindungen sind. Die hohe Ausbeute an Insertionsprodukten gibt weiterhin zu erkennen, dass die Insertionsreaktionen schneller verlaufen als das Intersystem Crossing zum Triplett-Grundzustand des Borylnitrens **1b**.^[30] Die Borylgruppe erfüllt zwei Zwecke: 1) Sie wandelt das Nitren in ein hochreaktives BN-Vinyldenanalogen um, und 2) sie lässt sich leicht unter Freisetzung

des gewünschten organischen Substrats wieder abspalten. Borylnitren **1b** ermöglicht somit die effiziente Umwandlung eines Alkans in ein primäres Amin oder in ein Amid. Wir erwarten, dass Modifikationen des Borylliganden die Photochemie mit sichtbarem Licht, die Rückgewinnung des Borylazids und möglicherweise eine höhere Selektivität ermöglichen. Laufende Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe gelten außerdem übergangsmetallkatalysierten intermolekularen Aminierungen mit Azidoboranen.

Experimentelles

Einzelheiten zu den Matrixisolationsexperimenten und den IR-Daten von **2a** und $[\text{D}_4]\text{-}2\text{a}$, zur Synthese und Charakterisierung der neuen Verbindungen und zu den Photolyseexperimenten sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

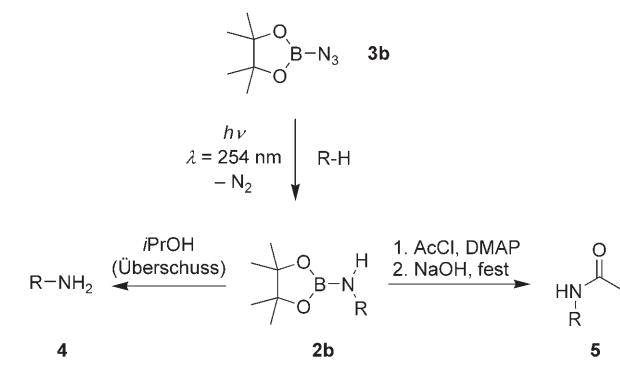
Vorsicht: Da Borazole potenziell explosiv sind, müssen beim Umgang mit diesen Verbindungen angemessene Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden.

Röntgenkristallstrukturen: Einkristalle von **2b-cy5** und **2b-cy6** wurden aus den entsprechenden Cycloalkanolösungen durch langsames Verdunsten gezüchtet. Die Intensitätsdaten für **2b-cy5** und **2b-cy6** wurden an einem Oxford Diffraction Xcalibur2 CCD gesammelt ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung für **2b-cy6**, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung für **2b-cy5**; ω -Scan). Die Daten wurden um Lorentz-, Polarisations- und Absorptions-Effekte (Multiscan, nur Verbindung **2b-cy6**) korrigiert. Die Strukturlösungen erfolgten mit Direkten Methoden (SHELXS-97).^[31a] Im Anschluss wurden die Strukturen nach den kleinsten Fehlerquadratsummen verfeinert (SHELXL-97).^[31b] Alle an C-Atome gebundenen Protonen wurden an geometrisch festgelegten Positionen fixiert, während die Amin-Protonen in der Fourier-Differenz-Synthese lokalisiert und lediglich mit starrer Bindungslänge frei verfeinert wurden. CCDC 671485–671486 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Photolyse in Lösung und Aufarbeitung: a) Photolyse von **3b**: Eine Lösung von **3b** (250 mg, 1.48 mmol) in 30 mL des (Cyclo)alkans wurde 16 h mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) in Argonatmosphäre bei Raumtemperatur photolysiert. Nach Filtrieren der leicht gelblichen Reaktionsmischung, Entfernen des Lösungsmittels unter verminderter Druck und Sublimation bei 70 °C im Ölumpenvakuum wurde das Aminoboran **2b** erhalten. b) Alkoholyse: Eine kleine Menge des Photolyseprodukts **2b** wurde in Argonatmosphäre in 1.5 mL wasserfreiem Isopropylalkohol gelöst und die Reaktionsmischung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Bildung des freien Amins **4** wurde mit GC/MS bestätigt. c) Acylierung: Nach Beendigung der Photolyse wurden die löslichen und unlöslichen Produkte, die nach Entfernen des Kohlenwasserstoffs im Vakuum erhalten wurden, in 20 mL wasserfreiem Et₂O in Argonatmosphäre gelöst. Die Lösung wurde mit dem Katalysator *N,N'*-Dimethylaminopyridin (10–20 mg) und mit Acetylchlorid (0.50 mL, 7.03 mmol) versetzt, und die entstehende Suspension wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde festes NaOH (1.00 g, 25 mmol) zugesetzt und weitere 24 h gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von Hexamethylbenzol (interner Standard; 0.240 g, 1.48 mmol) in 20 mL Et₂O zugegeben, die Mischung filtriert und der Feststoff mit Et₂O (3 × 10 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde abgetrennt und die Mischung mit GC/MS analysiert.

Eingegangen am 24. Dezember 2007
Online veröffentlicht am 16. Mai 2008

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Kohlenwasserstoffe · Matrixisolation · Methan · Nitrene



Schema 3. Derivatisierung von Aminoboranen **2b**. DMAP = *N,N'*-Dimethylaminopyridin, Ac = Acetyl.

- [1] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154.
- [2] a) A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1551; b) G. A. Olah, Á. Molnár, *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, **1995**; c) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987; d) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 820.
- [3] a) K. Weissermel, H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; b) T. V. Choudhary, V. R. Choudhary, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1828.
- [4] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767.
- [5] Ausgewählte Übersichten und Monographien: a) G. Dyker, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1698; b) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507; c) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336; d) G. Dyker, *Handbook of C-H Transformations*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; e) G. Dyker, *Handbook of C-H Transformation*, Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [6] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.
- [7] H. F. Bettinger, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5188.
- [8] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188.
- [9] Kürzlich erschienene Aufsätze zu Nitrenen mit Literaturverweisen zu älteren Übersichten: a) N. P. Gritsan, M. S. Platz, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3844; b) M. S. Platz in *Reactive Intermediate Chemistry* (Hrsg.: R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones), Wiley-Interscience, Hoboken, **2004**, S. 501; c) G. Bucher in *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: W. Horspool, F. Lenci), CRC, Boca Raton, **2004**, S. 44/1.
- [10] A. Reiser, L. J. Leyshon, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4051.
- [11] Fluorierte Phenylnitrene: a) R. E. Banks, A. Prakash, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1972**, 1365; b) M. J. T. Young, M. S. Platz, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2199; c) M. J. T. Young, M. S. Platz, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6403; d) R. Poe, K. Schnapp, M. J. T. Young, J. Grayzar, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5054; e) R. S. Pandurangi, K. V. Katti, C. L. Barnes, W. A. Volkert, R. R. Kuntz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1841.
- [12] Weitere Kohlenstoff-substituierte Nitrene RN (R = CN, R'OCO, R'CO): a) A. G. Anastassiou, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3177; b) W. Lwowski, T. W. Mattingly, *Tetrahedron Lett.* **1962**, *3*, 277; c) W. Lwowski, T. W. Mattingly, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1947; d) D. S. Breslow, T. J. Prosser, A. F. Marcantonio, C. A. Genge, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2384; e) W. Lwowski, G. Thomas Tisue, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4022; f) M. Inagaki, T. Shingaki, T. Nagai, *Chem. Lett.* **1981**, 1419.
- [13] Sulfonylnitrene: a) D. S. Breslow, M. F. Sloan, N. R. Newburg, W. B. Renfrow, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2273; b) D. S. Breslow, E. I. Edwards, E. C. Lindsay, H. Omura, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4268.
- [14] Phosphorylnitrene: a) R. Breslow, A. Feiring, F. Herman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5937; b) P. Maslak, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8201.
- [15] Ausgewählte Übersichten zu übergangsmetallvermittelten Amidierungen: a) P. Müller, C. Fruit, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2905; b) H. M. L. Davies, M. S. Long, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3518; c) J. A. Halfen, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 657; d) P. Dauban, R. H. Dodd, *Synlett* **2003**, 1571.
- [16] a) R. A. Abramovitch, T. D. Bailey, T. Takaya, V. Uma, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 340; b) Y. Yamada, T. Yamamoto, M. Okawara, *Chem. Lett.* **1975**, 361.
- [17] a) F. Ragaini, A. Penoni, E. Gallo, S. Tollari, C. L. Gotti, M. Lapadula, E. Mangioni, S. Cenini, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 249; b) S. Cenini, E. Gallo, A. Caselli, F. Ragaini, S. Fantauzzi, C. Piangioli, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1234.
- [18] a) Übersichtsartikel: A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1035; b) L. Wanka, C. Cabrele, M. Vanejews, P. R. Schreiner, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1474; c) P. Kovacic, P. D. Roskos, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6457; d) K. W. Field, P. Kovacic, T. Herskovitz, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2146, zit. Lit.
- [19] a) R. Breslow, S. H. Gellman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1400; b) E. W. Svastits, J. H. Dawson, R. Breslow, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6427.
- [20] a) M. M. Diaz-Requejo, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, S. Trofimenko, P. J. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12078; b) M. R. Fructos, S. Trofimenko, M. M. Diaz-Requejo, P. J. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11784.
- [21] a) C. Liang, F. Robert-Peillard, C. Fruit, P. Müller, R. H. Dodd, P. Dauban, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4641; b) C. Liang, F. Collet, F. Robert-Peillard, P. Müller, R. H. Dodd, P. Dauban, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 343.
- [22] Z. Li, D. A. Capretto, R. Rahaman, C. He, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5184.
- [23] C. G. Espino, K. W. Fiori, M. Kim, J. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15378.
- [24] W. Pieper, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3801.
- [25] H. F. Bettinger, H. Bornemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11128.
- [26] a) J. Breidung, H. Bürger, C. Köttig, R. Kopitzky, W. Sander, M. Senzlober, W. Thiel, H. Willner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1983; b) C. Köttig, W. Sander, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8891; c) W. Sander, C. Köttig, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 24.
- [27] M. F. Lappert, M. K. Majumdar, B. P. Tilley, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1590.
- [28] Während der Photolyse fielen wechselnde Mengen an festem Material aus. Gestützt auf NMR-Daten (^1H , ^{13}C , ^{11}B), Löslichkeitsverhalten und chemische Umwandlung in die entsprechenden Amine und *N*-Alkylamide haben wir diesen Feststoff vorläufig als $\text{RNHB}(\text{OH})_2$ identifiziert (siehe Hintergrundinformationen)..
- [29] a) **2b-cy6**, R = Cyclohexyl: farblose Plättchen, $0.32 \times 0.28 \times 0.04 \text{ mm}^3$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 5.9731(5)$, $b = 10.7650(9)$, $c = 11.0285(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 79.999(7)$, $\beta = 84.840(7)$, $\gamma = 75.462(7)^\circ$, $V = 675.2(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.107 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 119.98^\circ$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, $T = 108 \text{ K}$, 2762 gemessene Reflexe, 1948 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0417$), 1330 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 0.568 \text{ mm}^{-1}$, semiempirische Absorptionskorrektur, $T_{\text{min.}} = 0.829$, $T_{\text{max.}} = 0.970$, 154 Parameter, $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.0661$, wR_2 (alle Daten) = 0.1750, max./min. Restelektronendichte 0.296/−0.414 e \AA^{-3} ; b) **2b-cy5**, R = Cyclopentyl: farblose Prismen, $0.42 \times 0.23 \times 0.21 \text{ mm}^3$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 6.0622(5)$, $b = 10.1366(9)$, $c = 10.556(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 84.346(7)$, $\beta = 75.625(7)$, $\gamma = 86.723(7)^\circ$, $V = 624.9(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.122 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 50.0^\circ$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 113 \text{ K}$, 5212 gemessene Reflexe, 2195 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0281$), 1589 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $\mu = 0.074 \text{ mm}^{-1}$, 144 Parameter, $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.0366$, wR_2 (alle Daten) = 0.0931, max./min. Restelektronendichte 0.231/−0.159 e \AA^{-3} .
- [30] Nullfeldparameter in Methylcyclohexan bei 4 K für **1b**: $|D/hc| = 1.573 \text{ cm}^{-1}$ und $|E/hc| = 0.005 \text{ cm}^{-1}$.
- [31] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.